



19 ES	11 21	464870	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		7 DIC. 1977	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
76.37 053	9 de Diciembre de 1.976	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE SOLUBILIZACION DE METALES NO FERREOS CONTENIDOS EN COM- PUESTOS OXIGENADOS.

71 SOLICITANTE (S)
MINEMET RECHERCHE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 av. Albert-Einstein, B.P.X. 106 Z.I. 78.190 TRAPPES (Francia)

72 INVENTOR (ES)
Jean Michel DEMARTHE, André GEORGEAUX.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

20 JUL. 1978

La presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para la disolución selectiva de las mezclas de compuestos oxigenados metálicos; más particularmente se refiere a una solubilización selectiva de ciertos metales no férreos presentes en estas mezclas de compuestos oxigenados.

Durante la realización práctica de los procedimientos que conducen mineral a metal puro, el metalúrgico debe tratar a menudo mezclas de compuestos oxigenados metálicos. Estas mezclas pueden encontrarse en cualquier estado de la elaboración del metal, desde mineral, que puede ser una mezcla de óxidos, hasta residuos de afino de metales. Se pueden citar como ejemplos de dichas mezclas los productos de calcinación de tiritas, los productos de calcinación de matas de níquel y los carbonatos básicos de níquel (B.N.C.) que proceden de una primera reducción del mineral seguida de una lixiviación amoniacal.

Para continuar el procedimiento de elaboración del ó de los metales, es necesario separarlos entre sí y, en particular, separarlos del hierro que a menudo está presente en los minerales de metales no férreos y que se encuentra por tanto en proporciones variables en los primeros estadios de la purificación de estos metales.

Para efectuar esta separación, en general se procede a una solubilización de los metales a recuperar; esta solubilización se realiza a menudo por medio de ácido clorhídrico y sulfúrico; sin embargo, estas disoluciones no son selectivas y se encuentra en las soluciones finales cantidades de hierro que están lejos de ser despreciables.

Es por esta razón que una de las finalidades de la invención es aportar un procedimiento de solubilización selectiva de óxidos de metales no férreos que permita separar los metales del hierro, del manganeso y de la sílice.

Más particularmente, una finalidad de la invención es proporcionar un procedimiento de solubilización selectiva de los óxidos de plomo

mo y de cinc que permite separarlos de los compuestos del arsénico.

Otra finalidad de la invención es proporcionar un procedimiento de solubilización de los óxidos de cobre que permita separarlos del óxido de plomo.

5 Según la invención, estas finalidades y otras que se pondrán de manifiesto a continuación, se consiguen por medio de un procedimiento de solubilización de metales no féreos contenidos en compuestos oxigenados, caracterizado porque se somete el procedimiento oxigenado a la acción de una solución de cloruro ferroso en la que se hace burbujear un gas que  
10 contiene oxígeno.

Por expresión "compuesto oxigenado", es preciso entender una gran cantidad de compuestos tales como los óxidos propiamente dichos, hidróxilos, carbonatos, carbonatos básicos, incluso algunos silicatos y, de un modo general, las sales de ácidos oxigenados débiles.

15 Conviene indicar que es posible disolver mediante esta técnica el sulfato de plomo.

La expresión "compuesto oxigenado" cubre igualmente las mezclas de los compuestos anteriores.

20 El gas que contiene oxígeno puede ser cualquier mezcla entre oxígeno y un gas inerte. Igualmente puede ser oxígeno puro pero preferentemente se utilizará aire.

El cloruro ferroso puede estar ó bien presente en la fase acuosa que sirve para la puesta en pulpa del compuesto oxigenado ó bien añadirse ulteriormente, durante la reacción.

25 La composición de la fase acuosa en la que el compuesto oxigenado está puesto en pulpa cumple una misión importante en la selectividad de la disolución.

30 Así pues, grandes concentraciones de agentes complejantes, tales como ión cloruro, permiten solubilizar mejor ciertos metales. Por ejemplo, grandes concentraciones en iones cloruro, es decir superiores a

3 equivalentes gramo por litro, facilitan la disolución del plomo.

Por el contrario, la presencia de ciertos iones puede impedir la disolución de determinados metales no férreos. Así pues, la presencia del ión sulfato a grandes concentraciones impide la disolución de los iones plumbosos.

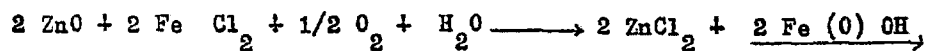
5

Aunque se pueda trabajar a temperaturas muy diversas, es preferible trabajar a una temperatura comprendida entre 60°C y la temperatura de ebullición de la mezcla.

Preferentemente, el pH de la solución de partida está comprendido entre 2 y 4.

10

Durante la reacción, el hierro ferroso es oxidado en gotita mientras que los metales no férreos pasan a solución. La reacción podría escribirse de la siguiente manera tomando el cinc como ejemplo:



15

En la mayoría de los casos, la reacción es rápida, fácil y dá un precipitado fácilmente filtrable.

A fin de evitar la precipitación de hidróxidos férricos difícilmente filtrables, conviene evitar, en la medida de lo posible, la presencia de iones férricos en la solución de cloruro ferroso.

20

Conviene señalar que, en el procedimiento según la invención el arsénico es transformado en arseniatos férricos insolubles. Por este motivo, el grado de disolución del arsénico es muy débil y próximo del 0,2 %.

La etapa de disolución de los metales férreos puede ser ventajosamente seguida de una fermentación de metales no férreos menos electropositivos que el hierro. Esta fermentación es realizada por contacto de la solución con el hierro bajo cualquier forma conveniente, como por ejemplo fundición triturada, chatarra ó mineral de hierro previamente reducido, siendo ventajosamente reciclada la solución resultante a la altura de la puesta en solución. De otro lado, esta fermentación puede ser

30

ser sustituida por una electrólisis de ánodos soluble en hierro, en la que los metales no férreos se despositan en el cátodo.

Igualmente es preciso hacer notar que el procedimiento de la invención no solo presenta un interes para la solubilización de los metales no férreos, sinó también ofrece una salida para las sales férreas cuyo rechazo en forma soluble es susceptibles de contaminar las aguas. En efecto, este procedimiento transforma estas sales férreas en óxidos fácilmente almacenables e incluso, eventualmente valorizables.

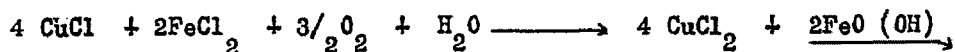
El procedimiento según la solicitud además presenta una gran flexibilidad. Permite no solo tratar los minerales y concentrados a base de arsénico y bismuto, sinó también tratar residuos de fabricas de cinc y de plomo, resolviendo así problemas de medio ambiente y de despilfarro que se planteaban desde hace largo tiempo. Esta flexibilidad de utilización se consigue por simples modificaciones del reactivo.

Finalmente, este procedimiento completa ventajosamente el descrito en la solicitud de patente francesa 74-16.773 depositada el 15 de mayo de 1.974.

Esta solicitud se refiere de hecho a la solubilización de los metales contenidos en minerales y concentrados sulfurados de metales no férreos. Esta solubilización puede ser realizada en las mismas instalaciones que las necesarias para la realización del procedimiento que es objeto de la presente invención. Ambos procedimientos pueden por tanto utilizarse conjuntamente ó concurrentemente sin que ello ocasione gastos de inversión prohibitivos. Esto es importante puesto que numeros yacimientos contienen a la vez minerales sulfurados y oxidados, procediendo estos últimos de la oxidación de los primeros.

Además, es posible atacar simultáneamente compuestos oxigenados y compuestos sulfurados cuando la solución de cloruro férreo contiene cloruro de cobre. La acidez desprendida por la precipitación de los compuestos férricos se utiliza entonces, por una parte para solubilizar

los compuestos oxigenados y, por otra, para regenerar el cloruro cúprico según una reacción que puede escribirse globalmente:



Finalmente conviene hacer notar que las soluciones de cloruro de plomo, cinc y cobre obtenidas según el procedimiento de la presente invención pueden tratarse ventajosamente según técnicas expuestas en la solicitud de patente Francesa 75-12.373 del 21 de Abril de 1.965. En lo concerniente a las soluciones de cloruros de níquel y de cobalto, se puede recurrir ventajosamente a las técnicas descritas en las solicitudes de patentes francesas 75-01264 del 16 de Enero de 1.975 y 75-38.166 del 12 de Diciembre de 1.975.

Los ejemplos no limitativos siguientes tienen como finalidad mostrar a los especialistas como puede determinarse fácilmente las condiciones operatorias que son convenientes utilizar en cada caso particular.

Los ejemplos 1 a 3 se refieren a la solubilización de un concentrado de plomo preparado a partir del minera de Angouran (Iran) cuya composición es la siguiente:

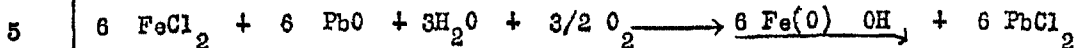
Plomo	55, 84 %	Azufre	1 %
Cinc	8,54	Anhídrido sulfuroso	0,57
Hierro	1,22	Carbono libre	0,57
Plata	0,015	Carbonato	10,1
Arsénico	5,58	Cloro	0,45
Antimonio	0,02	Agua	0,4
Bismuto	0,002	Oxígeno y no dosificados	11,8
Sílice SiO <sub>2</sub>	1,85	Oxido de calcio	0,3

Las principales fases encontradas en este concentrado son las siguientes:

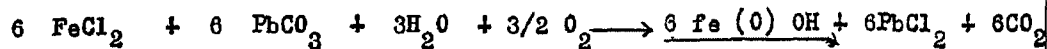
- Cérusita : Pb CO<sub>3</sub>
- Esmitsonita : Zn CO<sub>3</sub>
- Mimetita : Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cl

EJEMPLO 1

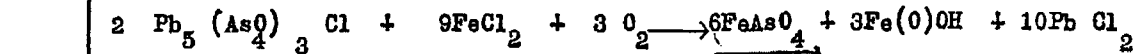
Ataque del concentrado de Angouran por acción concomitante del cloruro férreo y del oxígeno. La reacción global de este ataque del óxido de plomo puede escribirse:



El ataque del carbonato de plomo puede escribirse:



Otras reacciones pueden tener lugar, por ejemplo:



15 En un reactor de 500 ml provisto de un refrigerante ascendente y cuya parte inferior está constituida por una placa porosa, se lleva a la temperatura de 85°C, una solución de FeCl<sub>2</sub> que titula aproximadamente 100 g/l en hierro. Se introduce en una sola vez 22,5 g de concentrado de plomo procedente de la mina de Angouran (Iran) que titula el 55,8 % en peso de plomo. Se admite por mediación de la placa porosa una corriente de oxígeno a un caudal de 7 litros/hora.

Se mide en función del tiempo la velocidad de aparición del plomo en la solución. Los resultados de estas determinaciones son las siguientes:

20	Tiempos (horas)	Pb g/l
	0	0
	0,30	7,8
	1,00	8,8
	2,00	10,5
25	3,00	10,0
	5,00	11,0

30 La manipulación es detenida al cabo de 7 horas. El sólido residual se recoge por filtración, y se lava por salmuera de cloruro de sodio que titula 270 g/l en NaCl a fin de extraer al cloruro de plomo susceptible de encontrarse allí. Este sólido es a continuación secado a 100°C

y después analizado. Se recogen así 37g de residuo que titula 3,45 % de plomo. El rendimiento de solubilización del plomo es por tanto de 88,8 %.

Este resultado es totalmente excepcional habida cuenta de que las condiciones óptimas de disolución del cloruro de plomo no han sido res  
5 petadas.

EJEMPLO 2

Ataque del concentrado de Angouran por  $\text{FeCl}_2$  en presencia de  
aire.

En un litro de una solución que contiene 250 g/l de cloruro  
10 de sodio y 20 g/l de hierro en forma de cloruro ferroso, se ataca, a una temperatura de 80°C, 71 gramos de concentrado, introduciendo a la vez aire con un caudal igual a 35 l/h, lo que representa 7 veces la cantidad estequiométrica (Q.S.) con respecto a la cantidad de plomo y de cinc a disolver. El pH es igual a 2,6.

15 Después de la filtración, se obtiene, por una parte, una solución que es designada por solución final en el cuadro que sigue y, por otra parte, un primer residuo que se somete a un lavado con agua caliente.

20 Después del enfriamiento y filtración de la solución procedente del lavado, se obtiene cristales de cloruro de plomo designados por " $\text{PbCl}_2$  - 1ª solución de lavado" en el cuadro, así como una solución denominada "solución de lavado  $\text{H}_2\text{O}$  caliente".

25 Se comienza la operación de lavado en el residuo así obtenido, pero sustituyendo el agua caliente por una salmuera de cloruro de sodio similar a la del ejemplo 1 anterior. Se obtiene así, respectivamente, los productos designados en el cuadro siguiente por " $\text{PbCl}_2$  - 2ª solución de lavado" y "solución de lavado  $\text{NaCl}$  270 g/l".

Los resultados del análisis químico de los diversos productos así considerados se reproducen en el cuadro mencionado siguiente:

EJEMPLO 2

Designación	Peso g ó volu- men ml.	Pb			Fe			Zn
		Cl g/l %	g	Eq-g	Cl g/l %	g	Eq-g	Cl g/l %
Solución inicial	1.000				21	21	0,75	
Concentración	71	55,8	40	0,38	1,22	0,86		8,54
Total entrada			<u>40</u>	0,38		<u>21,8</u>	0,75	
Solución final	900	9,32	8,4	0,08	9,18	8,26	0,29	5
Solución lavado H <sub>2</sub> O caliente	680	0,75	0,51					
Solución lavado NaCl 270g/l	450	12,9	5,8	0,056				
PbCl <sub>2</sub> 1ª soluc. lavado	3	72,38	2,17	0,02	0,04			
PbCl <sub>2</sub> 2ª soluc. lavado	10	72,38	7,23	0,07	0,04	0,04		
Residuos	45	30,5	13,72	0,13	23,75	10,68	0,38	1,5
Total salida			<u>37,83</u>	0,356		<u>18,94</u>	0,67	
Rendimiento %			63,7					

EJEMPLO 2 (Continuación)

Designación	Peso g ó volu- men ml.	Zn		As		Ag	
		g	Eq-g	mg/l %	g	mg/l %	g
Solución inicial	1.000						
Concentración	71	6	0,18	5,58	3,96	0,015	0,01
Total entrada		<u>6</u>	0,18		<u>3,96</u>		<u>0,01</u>
Solución final	900	4,5	0,14	0,0074	0,0066	0,005	0,0045
Solución lavado H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> caliente	680						
Solución lavado NaCl 270 g/l	450						
PbCl 1ª soluc. lavado	3						
PbCl 2ª soluc. lavado	10						
Residuos	45	0,67	0,02	6,66	2,99	0,007	0,0031
Total salida		<u>5,17</u>	0,16		<u>3</u>		<u>0,0076</u>
Rendimiento %		87			0,3		59

EJEMPLO 3

En un reactor provisto en su base de una placa porosa, se mantiene a 80°C, 1.000 ml de una solución de cloruro ferroso que titula 20 g/l en hierro y 250 g/l en cloruro de sodio. Se introduce 71 gramos de un mineral oxidado de plomo procedente de Angouran (Iran) y cuya composición es idéntica a la del ejemplo 1.

Se inyecta durante 8 horas aire atmosférico en esta mezcla. Durante este tiempo, se comprueba una desaparición progresiva del ión  $Fe^{++}$  en solución, y la aparición de plomo y de cinc.

A la salida de este primer ataque, se recoge por filtración 840 ml de una solución que se somete a una refrigeración. Se obtiene así 19,5 g de cristales de cloruro plumboso que titula el 73,8 % de plomo, cuyo análisis detallado figura en el cuadro siguiente bajo "PbCl<sub>2</sub> - solución final 1". Por otro lado se obtiene una solución sobrenadante que contiene esencialmente 13,8 g/l de plomo y 6,4 g de cinc, que se designa por "solución final 1" en el cuadro siguiente.

El residuo de este primer ataque ("residuo seco 1" del cuadro) que contiene óxido de hierro que ha precipitado, se lava con agua, para proporcionar una solución cuyo análisis figura en el cuadro bajo "solución de lavado 1". El residuo es entonces repulpado de nuevo en una solución reciente de cloruro de sodio a 250 g/l.

La mezcla es llevada a 80°C y se inyecta ácido clorhídrico 12 veces normal de modo a mantener así un pH igual a 2. Se vierte así 4,93 ml de este ácido.

El conjunto es entonces filtrado. Se recoge así, por una parte 950 ml de solución ("solución final 2" del cuadro) que titula 7,9 g/l en plomo, 0,26 g/l en cinc, 0,22 g/l en hierro y 0,69 g/l en arsénico y, por otra parte, 31 g de un residuo ("residuo seco 2" del cuadro) que, después de un lavado con agua que proporciona la "solución de lavado" del cuadro, contiene 5,4 % de plomo, 1,46 % de cinc y 37 % de hierro.

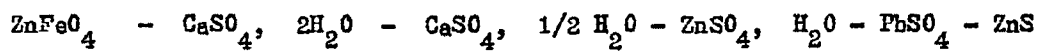
Esta experiencia de ataque en dos fases permite comprobar:

- que el rendimiento global de disolución es de 96 % para el plomo y 92,6 % para el cinc,

5           - que el ataque de pH controlado ha permitido finalizar el ataque del plomo y del cinc sin disolver de nuevo el hierro que había sido previamente precipitado.

EJEMPLO 4

10           En este ejemplo, el compuesto oxigenado atacado es un residuo de una fábrica de cinc y plomo situada en Crotona (Italia). Este compuesto, denominado "cake Oliver", contiene esencialmente las fases siguientes:



15           En un litro de salmuera que contiene 250 g/l de cloruro de sodio y 40 g/l de cloruro férrico, se pone en estado de pulpa 126 g de residuo. La temperatura es llevada y mantenida a 80°C y se hace burbujear aire en la pulpa a razón de 32 litros por hora y ello durante 6 horas: el pH final de la pulpa es 1,8.

          Después de la filtración, se somete el residuo obtenido a un lavado con agua caliente.

20           Los resultados del ataque se resumen en el cuadro que sigue correspondiente a este ejemplo, donde los rasgos ó aspectos son similares a los del cuadro correspondiente al ejemplo 2, a igualdad de cosas.

25



## EJEMPLO /3

Designación	Peso g ó volumen ml	Pb			Zn	
		mg/l %	g	Eq-g	mg/l %	g
Solución inicial	1.000					
Producto inicial	71	57,25	40,6	0,39	8,6	6,1
TOTAL ENTRADA			<u>40,6</u>			<u>6,1</u>
Solución Final 1	840	13,8	11,6	0,11	6,4,	5,37
Solución Final 2	950	7,9	7,5	0,07	0,26	0,24
PbCl <sub>2</sub> Solución final 1	19,5	73,84	14,4	0,14		
Solución de lavado 1	350	1,57	0,55		0,74	0,26
Solución de lavado 2	255	0,46	0,1		0,05	0,01
Residuo seco 1	42	24,6	10,3	0,10	1,82	0,76
Residuo seco 2	31	5,4	1,6	0,02	1,46	0,48
TOTAL SALIDA.			<u>35,7</u>			<u>6,24</u>

EJEMPLO /3 (Continuación)

Designación	Peso g ó volumen ml	Zn	Fe		
		Eq-g	c Jg/l %	g	Eq-g
Solución inicial	1.000		20,8	20,8	0,74
Producto inicial	71	0,18	1,18	0,84	0,03
TOTAL ENTRADA				<u>21,6</u>	
Solución Final 1.	840		8,9	7,5	0,26
Solución Final 2	950		0,22	0,2	
PbCl <sub>2</sub> Solución final 1	19,5		50 g/t		
Solución de lavado 1	350		1,01	0,35	
Solución de lavado 2	255		0,08	0,02	
Residuo seco 1	42	0,02	28,9	12,1	0,43
Residuo seco 2	31	0,014	37	11,5	0,41
TOTAL SALIDA				<u>19,57</u>	

EJEMPLO 4

Designación	Peso g ó volumen ml	Zn			Pb	
		Cl g/l %	g	Eq-g	Cl g/l %	g
Solución inicial	1.000					
Producto inicial	126	11,9	15	0,45	7,63	9,6
Total entrada			<u>15</u>			<u>9,6</u>
Solución final	900	1,08	0,97	0,03	7,12	6,4
Solución de lavado	220				0,82	0,18
PbCl <sub>2</sub> solución final	0,5				74,5	0,4
Residuos	118	9,5	11,21	0,80	1,12	1,32
Total Salida			<u>12,18</u>	0,33		<u>8,3</u>

EJEMPLO 4 (Continuación)

Designación	Peso g ó volumen ml	Pb	Fe		
		Eq-g	mg/l	g	Eq-g
Solución inicial	1.000		41,8	41,8	1,49
Producto inicial	126	0,09	19	23,94	0,85
Total entrada		0,09		<u>65,74</u>	2,34
Solución final	900	0,06	32,7	29,4	1,05
Solución de lavado	220				
PbCl <sub>2</sub> solución final	0,5	0,004			
Residuos	118	0,012	27,63	32,60	1,16
Total salida		0,076		<u>62,0</u>	2,21

El cuadro correspondiente al ejemplo 4 puede compararse con el del ejemplo 4 de la solicitud de patente francesa 76-14.203.

En particular se puede hacer notar como el rendimiento de disolución del plomo es mejor. El rendimiento de disolución del cinc aumenta débilmente en valor absoluto y mucho en valor relativo. Igualmente conviene hacer notar que el pH es en particular bajo para un pH de precipitación de la goetita.

EJEMPLO 5

Ataque del carbonato de níquel.

En un reactor que contiene un litro de solución de cloruro férreo a razón de 23,7 g/l, se introduce una cantidad de carbonato de níquel hidratado que corresponde a 27,05 g de níquel contenido. En la mezcla reaccional llevada a 95°C, se hace burbujear oxígeno a razón de 0,8 litros normal por hora durante 6 horas.

Los resultados del ataque se resumen en el cuadro siguiente:

Producto que sale del ataque.	Peso ó volúmenes.	Proporciones finales en:	
		Ni	Fe
Filtrado	0,951	20,3g/l	0,13 g/l
Agua de lavado	0,451	7,4g/l	3,3 g/l
Residuo	42 g	10,6 %	55,8 %

Estos resultados corresponden a un rendimiento del orden del 90 % (con respecto a la cantidad inicial de cloruro férreo).

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de solubilización de metales no férreos contenidos en compuestos oxigenados, caracterizado porque se somete el compuesto oxigenado a la acción de una solución de cloruroferroso en la que se hace burbujear un gas que contiene oxígeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solubilización es realizada a una temperatura comprendida entre 60°C y la temperatura de ebullición de la solución de cloruro férreo.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el gas que contiene oxígeno es aire.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto oxigenado contiene plomo y porque la solución de cloruro contiene al menos tres equivalentes-gramo por litro de iones cloruro.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los iones cloruro se introducen en forma de un cloruro de metal alcalino ó alcalino-térreo.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución resultante de la acción de la solución de cloruro ferroso es puesta en contacto con un compuesto que contiene hierro, y porque se recuperan los metales no férreos menos electropositivos que el hierro así precipitados.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la solución resultante de la puesta en contacto con un compuesto que contiene hierro se recicla a la altura de la puesta en solución.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la solubilización es realizada a un pH comprendido entre 2 y 4.

9.- Procedimiento de solubilización de metales no férreos contenidos en compuestos oxigenados; tal y como queda sustancialmente descri

to en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una so  
la cara.

Madrid, 7 DIC. 1977

MINEMET RECHERCHE.

J. M. GOMEZ ACERO Y FOMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

